

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—93715

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 18/14
18/18

識別記号

庁内整理番号

7016—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリウレタンフォームの製造法

① 特 願 昭56—192044
② 出 願 昭56(1981)11月30日
⑦ 発 明 者 鳥前安宏

和歌山県有田郡広川町井関1102
⑧ 出 願 人 花王石鹼株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁
目1番地
⑨ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

ポリウレタンフォームの製造法

2 特許請求の範囲

1. 少なくとも2つの活性水素を有し、かつ、
分子量400～10,000の化合物とポリイ
ソシアネートと水および／または発泡剤と
からポリウレタンフォームを製造する方法に
おいて、次の一般式



(式中、Rは炭素数6～10のアルキル基)
で表わされる触媒を用いることを特徴とする
ポリウレタンフォームの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタンフォームの製造法に関
し、更に詳細には臭気少なく、均一な低密度
の硬化発泡を可能にし、他の触媒と併用しても
ヤケを発生させることなく成形時間を短縮する
ことを可能にする特定の触媒を用いたポリウレ

タンフォームの製造法に関するものである。

ポリイソシアネート、ポリオールおよび場合
によっては他の成分との反応によりポリウレタ
ンを製造する際、広く触媒が用いられているが、
この場合触媒は製造工程において、硬化の同時
に進行する反応に対して均衡を保ち親合的に作
用することが求められる。ポリウレタン製造工
程で生ずる反応の1つはポリイソシアネートと
ポリオールの反応であつて、この反応によりポ
リウレタンが生成し、鎖伸長が行なわれ粘度が
増大する。他の反応はポリイソシアネートとア
ミンとの反応であつて、尿素結合を生ぜしめ、
鎖延長が行なわれる。更に他の反応はポリイ
ソシアネートとウレタン基や尿素基との反応であ
つて、プロハネート結合やビウレツト結合を生
ぜしめ、ポリマーの架橋密度を増加せしめる。
更に他の反応はポリイソシアネートと水との反
応であつて、二酸化炭素の発生によりフォーム
を発生させる。このポリイソシアネートと水と
の反応は他の発泡剤を使用する場合には必ずし

も必須ではない。これらの反応によりすぐれたフォーム構造を得るためには各々の反応がバランスされているなければならない。フォームの発生が鎖の伸長との比較において速すぎるとフォームが崩壊してしまい、逆に鎖の伸長がフォームの発生との比較において速すぎるとフォームの発生が制限されてしまうこととなる。これらの反応の制御は反応条件の選択にもよるが、触媒の選択が最も重要である。

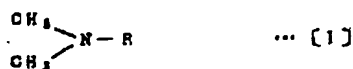
ポリウレタンフォームを製造する際に用いられる触媒については多くのものが今までに知られており、諸々の物性を発現するために求める物性に応じて選択が行なわれている。その成型が容易なことから、自動車部品、家具、服物など用途が極めて広く拡がっている現在、ポリウレタンの具備すべき性質は過酷なものが求められている。すなわち、①成形時間が短いこと、②発泡樹脂化時に流動性がよいこと、③できたポリウレタンフォームが低密度であること、④低温寸法安定性がよいこと、⑤脆性が低いこと、

⑥一体成形する場合には被覆体に接着し易いこと、⑦できたポリウレタンにヤケ、クラックが入らないこと、⑧臭気小さいこと、などが要求される性能であるが、これらをすべて満足させることは不可能であつた。たとえば成形時間を短くするため触媒を多く添加すると発泡樹脂化時の流動性が失われて充満性が悪くなり、できたポリウレタンフォームにはヤケやクラックが入り易くなり、現在までの公知の触媒を用いてはこれらの要求性能を同時に発現することはできない。更に、従来広く用いられている触媒である5級アミンは特に水を発泡剤としてポリウレタンフォームを製造するには不可欠であるが、臭気が著しく、製造されるポリウレタンフォーム成型品に付着し、その商品価値を著しく低下させている。

そこで本発明者らは、かかる欠点がなく上述の諸性能を同時に発現しうる触媒を開発すべく鋭意努力研究した結果、ある特定の第5級アミンが満足しうる性能を発現するものであること

を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は少なくとも2つの活性水素を有し、かつ、分子量400～10,000の化合物とポリイソシアネートと水および/または発泡剤とからポリウレタンフォームを製造する方法において、次の一般式



(式中Rは炭素数6～10のアルキル基)で表わされる触媒を用いることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法を提供するものである。

本発明に係る式[1]の化合物は公知の合成技術による多くの方法により製造することができる。本発明に係る式[1]の化合物は、アルキルジメチルアミンでありそのアルキル基は、炭素数が6～10のものであり、直鎖のものが好ましいが分岐したものでもよく、又、両者の混合したものでも差支えない。炭素数がこのように狭く限定される理由は、アルキル基の炭素数が10を

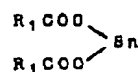
越えると触媒としての活性が小さくなり、成形時間を短縮するという目的を達成することができなくなる。また、アルキル基の炭素数が6未満であると臭気が悪くなる。本発明に係る式[1]の化合物を用いると生成するポリウレタンフォームにアミン臭が無く、且つ、成形時間を短縮することを可能にするのである。更に、発泡成形樹脂化時の流動性にすぐれ、生成したポリウレタンフォームは寸法安定性がよく、脆性は低く、ヤケやクラックが入らず、ポリウレタンフォームを高発泡(低密度)に均一にすることができる。又、一体成形する場合にはサンドイッチパネル、箱体等の成形において被覆体と良好な接着状態を示すポリウレタンフォームが得られる。

本発明に係る式[1]の化合物は、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルアルキレンジアミンやポリN-メチルポリアルキレンポリアミンのような第5級アミンと併用して触媒に用いることもできる。併用する場合には式[1]の

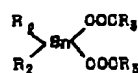
化合物とこれらのアミンとの割合は100対1乃至1対100である。高密度ウレタン時に硬質高密度ウレタンの製造においてはトリエチレンジアミン、テトラメチルアルキレンジアミンやポリN-メチルポリアルキレンポリアミンを触媒に用い成形時間を短縮しようとするときヤケヤクラックを生ずるが、本発明に係る式(1)の化合物を併用すると、ヤケヤクラックを発生することなく成形時間の短縮が可能になる。

又、本発明に係る式(1)の化合物は銅系触媒を併用することができる。成形時間を短縮するために、樹脂化反応を促進する銅系触媒を使用すると硬化速度が大きくなるが流動性が悪くなりモールドへの充填性が悪くなる。そこで、銅系触媒にトリエチレンジアミンやN,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミンを併用することも行なわれているが充填性が悪くなるとか、脆性が高く、脱型時被着体と剥れてしまうなどの不都合がある。しかし、本発明に係る式(1)の化合物を銅系触媒に併用すると樹脂化反応を促

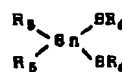
進して、且つ、流動性がよく、従って充填性にすぐれ、脆性も低く、接着性もよく、被着体と剥れることはない。併用しうる公知の銅化合物としては、



(式中 R_1 は炭素数1~17のアルキル基もしくはアリール基もしくはアルキルアリール基である。)



(式中 R_2 は炭素数1~8のアルキル基、 R_3 は炭素数1~17のアルキル基、もしくはアリール基、もしくはアルキルアリール基もしくは $-OH = OOCR_4$ で R_4 は炭素数1~18のアルキル基)



(式中 R_5 は炭素数1~8のアルキル基、 R_6 は炭素数2~18のアルキル基である。)

などが挙げられる。これらのうち、好ましいものはジブチルチンジアセテート、ジブチルチン

ジラウレート、ジブチルチンビス(モノラウリルマレート)、ジブチルチンジメチルカプトラウレートである。これら銅化合物は、一般式(1)の化合物の0.01~100重量部、好ましくは0.1~10重量部使用される。

本発明によりポリウレタンフォームを製造するに際しては当然のことながら気泡を形成させる物質を使用することが必要であるが、かかる物質としては、周知の通り、ポリイソシアネートと反応して二酸化炭素を発生する水、またはポリウレタンの生成反応には関与しない発泡剤が使用される。かかる発泡剤としては公知のものが何れも使用され、好ましくは、常温で液体でありポリウレタン生成反応時に気化する低沸点ハロゲン化炭化水素類が使用される。この水、発泡剤は夫々単独で使用してもよいが、両者を併用することが好ましい。

また、本発明においては必要に応じて分子量32~400の多官能化合物を通常の鎖延長剤として使用してもよいことは勿論であり、この

鎖延長剤の使用により得られるポリウレタンフォームの性質を適宜調整することができる。

本発明においてはポリウレタンフォーム製造時に界面活性剤を使用して気泡の均一性、気泡保持性を向上させることが好ましい。かかる界面活性剤としては主としてシリコン系のものが使用され、フッ素系、イオン系のものが適宜併用される。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、例中の部は重量基準である。

実施例1

ポリプロピレンオキサイドと蔗糖、エタノールアミンおよび水の混合物との付加反応により得られたヒドロキシル価450、N%、1.4、25℃における粘度8000センチポイズのポリエーテルポリオール100部、水1.6部、シリコン系界面活性剤〔トーレスリコンSH-195、トーレスリコン糊〕1.5部、触媒表1に示す各部、モノフロトリクロロメタン〔フレオン11B、三井フロケミカル糊〕40部を混合

した。この混合物と粗製 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン[スミジュール 44V-20、NCO 含有量 50.7%、住友バイエルウレタン㈱]をイソシアネートインデックス(イソシアネート当量/イソシアネートと反応しうる活性水素当量)=1.05 になる比率でローター攪拌式ウレタン発泡機(ミキサー回転数 4,000 r.p.m.)にて同一条件下で混合し下記モールドに注入した。

1) クリームタイム、ゲルタイム、タックフリータイム、ライズタイム、フリー発泡密度、発泡硬化後の表面脆さ、発泡時及び発泡体の臭気、被着体との接着性を評価するための 15 cm × 15 cm × 30 cm (高さ) の内側に 0.05 mm 厚のポリエチレンフィルムを貼付け、その内側ポリエチレン側に垂直方向 2 面に脱脂した 0.5 mm 厚さのステンレス板をセットした上部オープン木製モールドに上記発泡機から 120 g 注入した。モールド温度、アルミ板温度、発泡機内原液温度、気温はともに 25℃であつた。

1) フォーム充填性(流動性)及びフォームの低溫寸法安定性を測定するための 40 cm (巾) × 60 cm (高さ) × 3.5 cm (厚さ) の内側に 0.05 mm 厚のポリエチレンフィルムを貼付けたアルミ製密閉可能モールドに上記発泡機から 280 g 注入した。

モールド温度、発泡機内原液温度、気温はともに 25℃であつた。本発明の触媒と公知触媒を同一添加量及びゲルタイムが同一になる反応系及び N,N-ジメチルアルキルアミンを同一モールドで測定した結果を表 1 に示す。

尚、表中の触媒の名称略号の TEDA はトリエチレンジアミン、DMOA は N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、DMEA は N,N-ジメチルエタノールアミン、DMBA は N,N-ジメチルベンジルアミン、 $C_4, C_6, C_8, C_{12}, C_{14}, C_{16}$ は一般式 $\begin{matrix} OH_2 \\ | \\ N-O_nH_{2n+1} \\ | \\ OH_2 \end{matrix}$ の各々 $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ を示す。

表 1

	比 較 例					本 発 明			比 較 例			
触 媒 の 名 称	TEDA	DMCA	DMSA	DMBA	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₄
添 加 部	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	16
ク リ ー ム タ イ ム (秒)	8	15	20	48	17	18	19	22	24	26	30	24
ゲ ル タ イ ム (秒)	27	90	145	255	155	100	105	121	140	160	205	147
タ ッ ク フ リ ー タ イ ム (秒)	55	112	186	515	155	122	158	155	165	215	258	181
ラ イ ズ タ イ ム (秒)	42	135	195	520	160	153	157	168	197	256	350	193
フ リ ー 発 泡	24.1	24.2	24.4	24.5	24.5	240	237	239	242	244	245	247
コ ー ア 密 度 (Kg/m ³)												
表 面 脆 さ *1	◎	×	×	×	×	◎	◎	◎	×	×	×	×
臭 気 *2	×	×	○	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	×
接 着 性 *3	○	◎	×	×	×	◎	◎	◎	○	×	×	×
低 温 寸 法 安 定 性 *4	8	10	27	51	12	4	2	5	7	9	12	21
(変化率%)												
充 填 率 (%) *5	84	95	88	86	95	98	99	97	92	91	87	85

表 1 試料

触媒の名称 添加部	本 発 明			比 較 例						
	C ₈	C ₈	O ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	TEDA	DMOA	DMEA	DMBA
クリーンタイム (秒)	25	22	22	23	25	28	55	24	18	27
グルタイム (秒)	121	120	121	135	148	189	120	121	121	120
タンクフリータイム (秒)	160	155	153	160	195	216	158	145	175	125
ライズタイム (秒)	175	170	168	182	228	265	162	175	186	180
フリー発泡	24.1	238	23.9	24.2	24.7	24.7	24.5	24.5	24.5	24.4
コア密度 (kg/m ³)										
表面脆さ ^{*1}	○	◎	◎	×	××	××	×	×	×	××
臭 気 ^{*2}	◎	◎	◎	◎	○	○	○	××	○	××
接 着 性 ^{*3}	○	◎	◎	○	×	×	×	○	×	×
低温寸法安定性 ^{*4} (変化率%)	5	2	5	7	9	10	7	11	25	25
充 填 率 (%) ^{*5}	97	98	97	95	90	88	89	90	87	89

*1 表面脆さ: ◎: 表面は脆くない ○: 表面は10分間にわたつてのみ脆い ×: 表面は10分〜50分間にわたつて脆い ××: 表面は50分以上にわたつて脆い

*2 臭 気: ◎: 強い ○: やや強い ×: 強い ××: 非常に強い

*3 接 着 性: 注入発泡10分後にウレタンフォームとステンレス板を剥離したとき

◎ 接着性強い ○ 接着性やや強い × 接着性弱い ×× 接着性非常に弱い

*4 低温寸法安定性: モールド1)にて発泡した中央部を10cm×10cm×3.5cmに切りとり-20℃、24hr後の寸法変化率(%) (最大変化部分)

*5 充 填 率 (%): 280g注入した時のウレタンフォーム体積/金型内容積×100

実施例 2

実施例1と同じ原料を用い配合比をポリエーテルポリオール100部、水0.4部、シリコン系界面活性剤1.0部、モノフロロトリクロロメタン2.4部、触媒表2に示す各部を混合した。この混合物と粗製4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンをイソシアネートインデックス1.06になる比率で20Lポリバケツに1.4kg入れキタスイオートミキサー〔ME-120型1,100r.p.m羽根径約12cm、菊水化学工業製〕にて15秒間攪拌しその15.5kgを90cm×90cm×30cm(高さ)の内側に0.05mmポリエチレンフィルムを貼った木製モールドに注入し、電動プレス(花光製作所製、型締面積1m×2m)にて型締し60分後及び90分後に脱型した。

脱型後の成形品寸法及び成形品中央部を90cm×45cm×30cmにカットして内部状態を観察した。

又、同一モールドの内側に0.05mmポリエチ

レンフィルムを貼りそのポリエチレン面に0.6mm厚さの脱脂したステンレス板をセットし、モールド上部オープンにて上記混合液10kgを注入し、クリーンタイム、グルタイム、タンクフリータイム、ライズタイム、フリー発泡密度、発泡硬化後の表面脆さ、ステンレス板との接着性を測定した。モールド温度、原料液温度、気温はともに20℃であつた。

本発明の触媒系と公知の触媒系を同一タンクフリータイムの反応系で測定した結果を表2に示す。

尚、表中の触媒の名称略号のTEDAはトリエチレンジアミン、TMHDはN,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、C₈はN,N-ジメチルオクタールアミン、Bnはジブチルチンジメルカプトラウレートを示す。

試験の名称 及び添加部	本 発 明				比 較 例		
	Ca 1.0 TEDA 0.5	Ca 1.6 TMHD 0.7	Ca 1.7 Sn 0.02	Ca 2.7	TEDA 0.9 Sn 0.02	TMHD 1.5 Sn 0.02	TEDA 0.6 Sn 0.02
クリーンタイム	28	25	24	22	29	22	50
ゲルタイム	92	97	105	101	95	95	97
タックフリータイム	120	120	120	120	120	120	120
ライズタイム	148	145	150	148	142	159	141
フリー発泡 コア密度 (kg/m^3)	425	421	425	421	427	425	428
脱型後のタテ 成形品寸法ヨコ 変化量 (mm) 高さ	+2 +1	+2 +1	+2 +1	+2 +1	+4 +2	+4 +2	+4 +2
クラック *	+	+	+	+	+	+	+
フォームの焼け *	+	+	+	+	+	+	+
表面脆さ *	+	+	+	+	+	+	+
接着性 *	+	+	+	+	+	+	+

脱型後の寸法変化量 (mm) 及びクラック及びフォームの焼けの表示は左側が60分脱型品、
右側は90分脱型品である。

- *1 クラック: ⊕全く異状なし。 ○巾1mm以下長さ5mm以下のクラックが1〜2ヶある。 ×巾1〜5mm、長さ5〜10mmのクラックがある。 ×巾5mm以上、長さ10mm以上のクラックがある。
- *2 フォームの焼け: ⊕全く変色なし。 ○中心部がごくわずかに黄変している。 ×中心部が黄褐色ないし淡褐色化している。 ×中心部が黄褐色ないし黒褐色化している。
- *3 表面脆さ: ⊕表面は脆くない。 ○裏面は7分間にわたって脆い。 ×表面は7〜15分間にわたって脆い。 ×表面は15分間以上にわたって脆い。
- *4 接着性: ⊕剥離しようとするときステンレス板が変形して剥離する。 ○ステンレス板が変形しながら剥離する。 ×ステンレス板が変形せずに剥離出来る。 ×ステンレスが変形せず容易に剥離出来る。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.